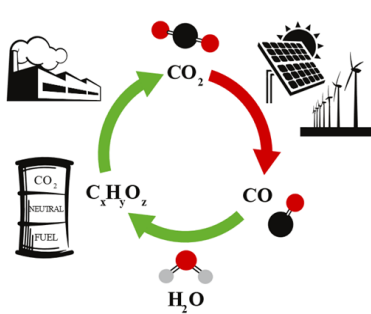
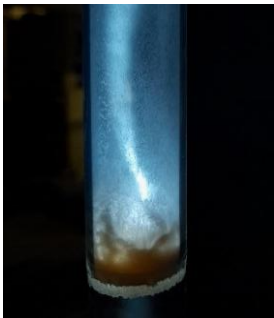


Les plasmas pour la transformation du CO₂



Olivier Guaitella

Laboratoire de Physique des Plasmas
École Polytechnique, France

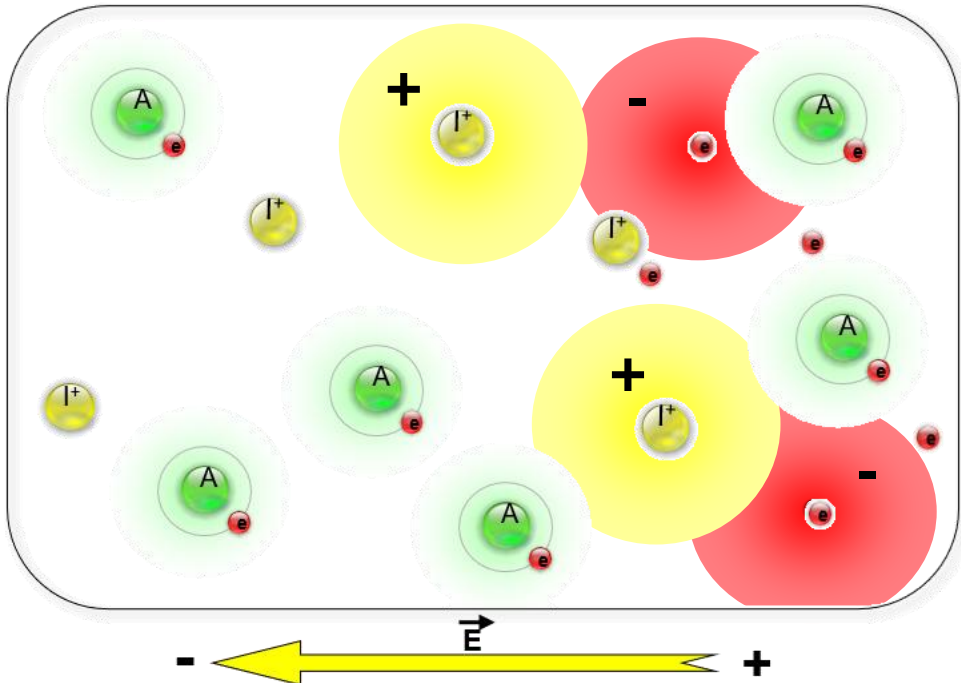
D. Sadi, S. Bravo, B. Berdugo, M. Budde,
E. Baratte, M. Tardat, A. Schuh Frantz

Qu'est-ce qu'un plasma ?

Plasma = gaz ionisé dominé par interactions coulombiennes

Naturellement $n_0 \approx 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (radioactivité, etc...)

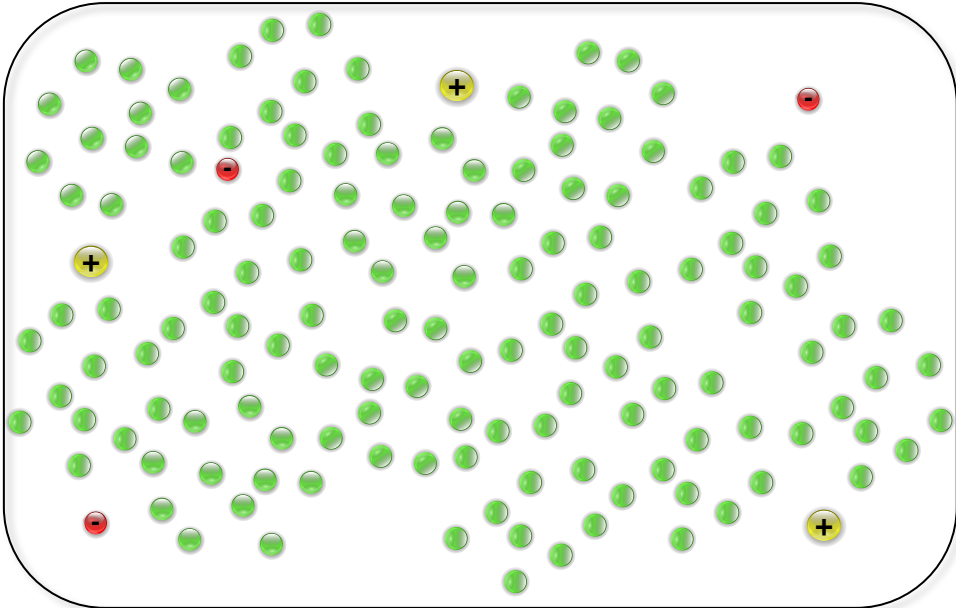
Avalanche électronique : $n(x) = n_0 \exp(\alpha_{\text{eff}} x)$



Qu'est-ce qu'un plasma naturel ?

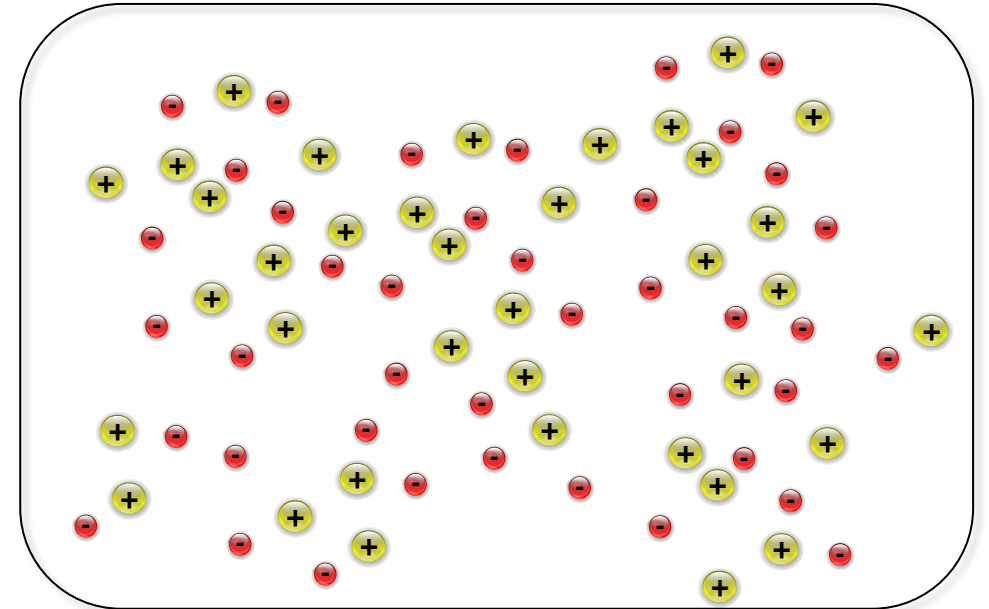
Plasma froid (out of equilibrium)

- $n_e/n_g \sim 10^{-3} - 10^{-4}$
- $T_e \gg T_{\text{gas}}$



Plasma chaud (at equilibrium)

- Fully ionized
- $T_e = T_{\text{ions}}$



Qu'est-ce qu'un plasma industriel ?

Plasma froid (out of equilibrium)

- $n_e/n_g \sim 10^{-3} - 10^{-4}$
- $T_e \gg T_{gas}$
- $E_{field} \nearrow <I> \searrow$



Intérêts technologies plasma:

- Alimenté par électricité (verte)
- ON/OFF immédiat
- Maintenance faible, pas de matériaux rares
- Faible sensibilité aux impuretés
- Mise à l'échelle industrielle et/ou délocalisée possible

Plasma chaud (at equilibrium)

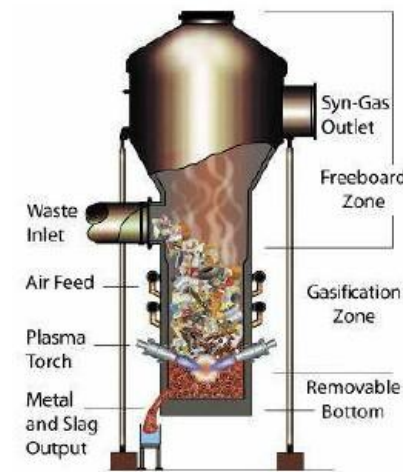
- Fully ionized
- $T_e = T_{ions}$
- $E_{field} \searrow <I> \nearrow$

O₃ production: 200 kg O₃/h



Ozonia Ltd, Rostok, Germany

Gasification unit: 300 t/day, 7.9 MWh of electricity



Hitachi MSW Facility at Utashinai, Japan

Plasma froid vs plasma chaud pour la conversion de gaz

Plasma froid (out of equilibrium)

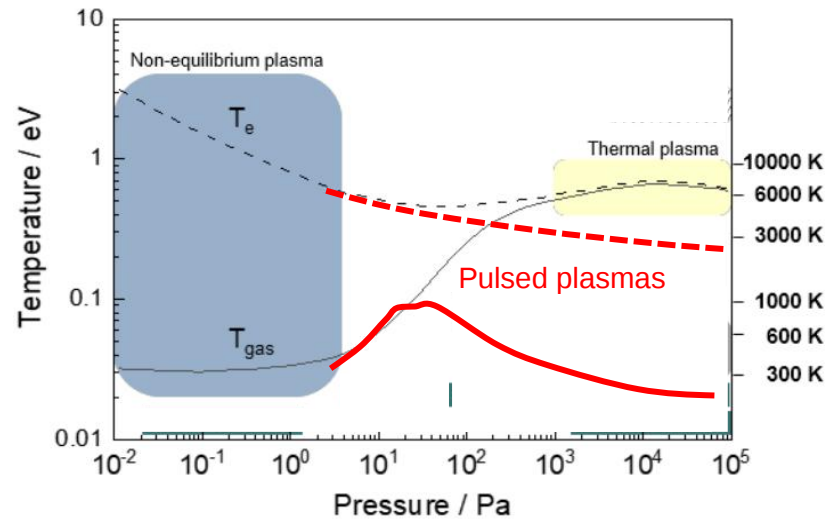
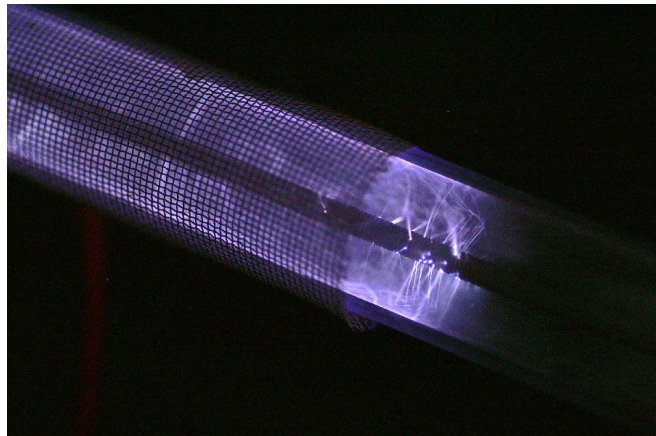
- $n_e/n_g \sim 10^{-3} - 10^{-4}$
- $T_e \gg T_{\text{gas}}$
- $E_{\text{field}} \nearrow \quad \langle I \rangle \searrow$

- $E_{\text{field}} \sim 30\,000 \text{ V/cm}$
- $\langle I \rangle \sim \text{mA}$
- $T_{\text{gas}} \sim 400\text{K}$
- Transient (ns)

→ **Pulse imposé:**

Pulsed RF or MW, ns-discharge

→ « **Auto-pulsé** »: Corona, DBD



Plasma chaud (at equilibrium)

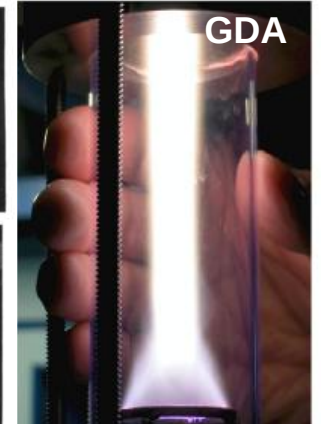
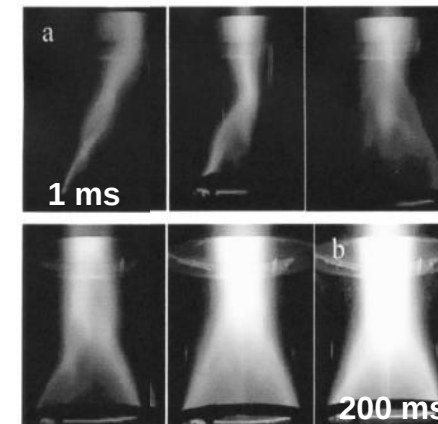
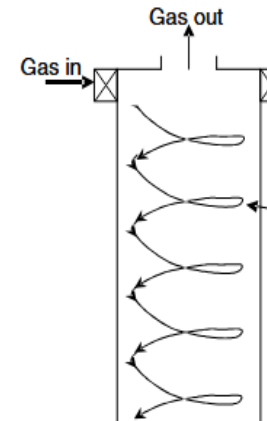
- Fully ionized
- $T_e = T_{\text{ions}}$
- $E_{\text{field}} \searrow \quad \langle I \rangle \nearrow$

- $E_{\text{field}} \sim 100 \text{ V/cm}$
- $\langle I \rangle \sim 1000 \text{ mA}$
- $T_{\text{gas}} \sim 3000 \text{ K}$
- Transient (ns)

→ « **warm plasmas** »: RF or MW, arcs

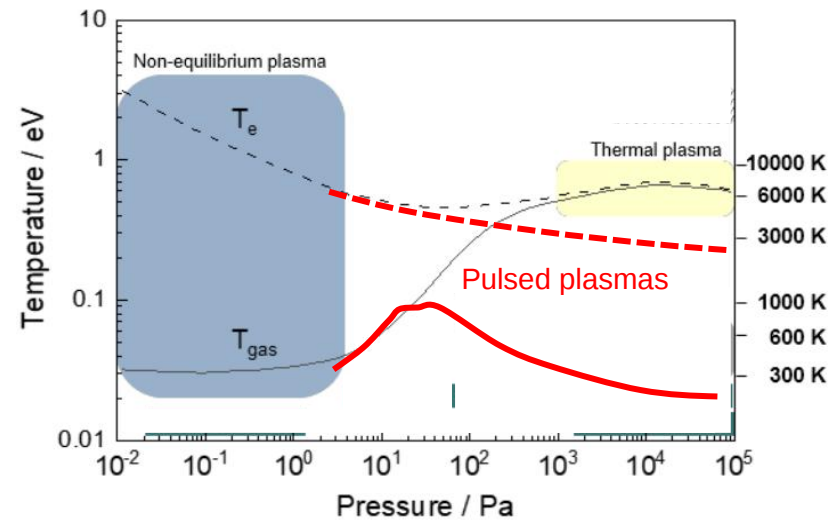
→ **Rôle clé de la dynamique des fluides:**

Gliding arc (GDA), vortex flow MW



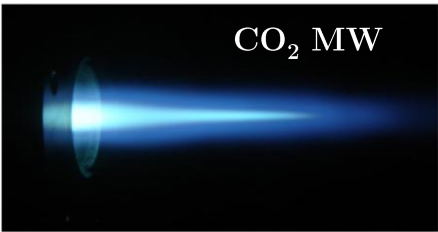
Plasma froid (out of equilibrium)

- $n_e/n_g \sim 10^{-3} - 10^{-4}$
- $T_e \gg T_{\text{gas}}$
- $E_{\text{field}} \nearrow \quad \langle I \rangle \searrow$

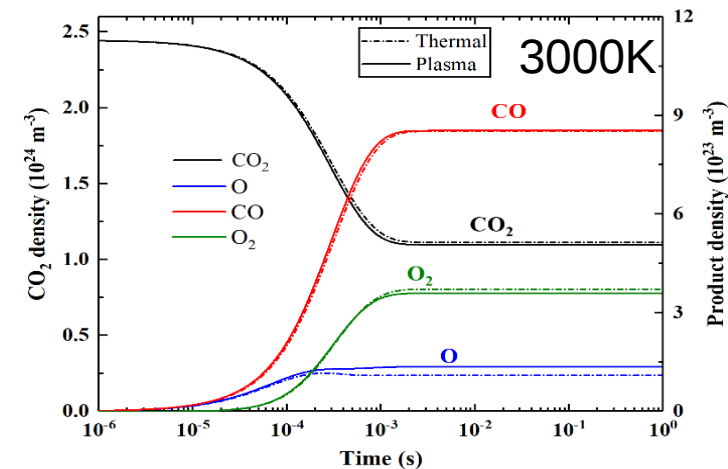
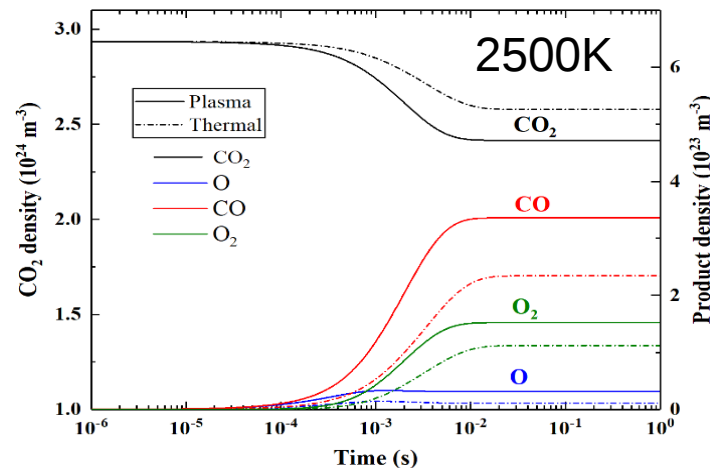
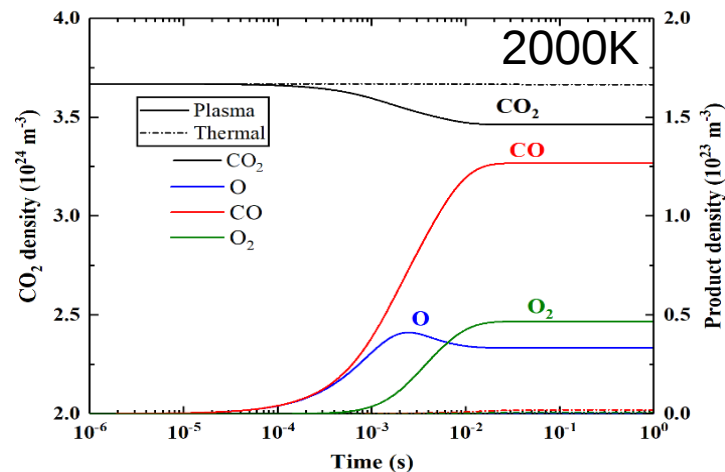


Plasma chaud (at equilibrium)

- Fully ionized
- $T_e = T_{\text{ions}}$
- $E_{\text{field}} \searrow \quad \langle I \rangle \nearrow$



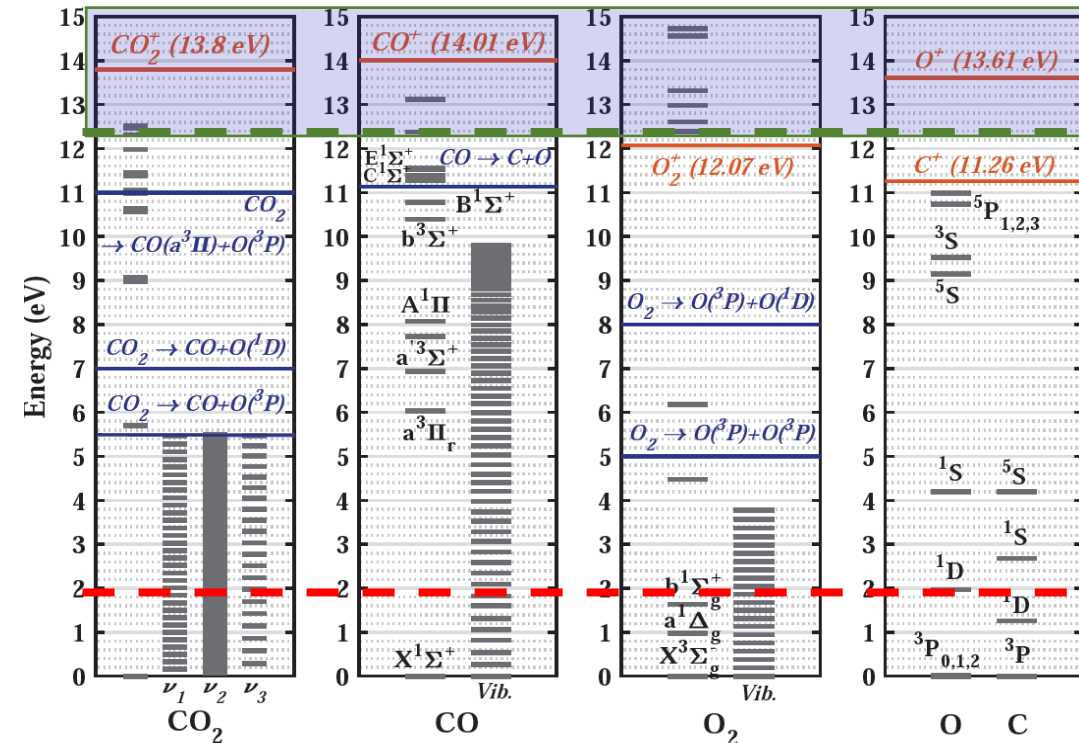
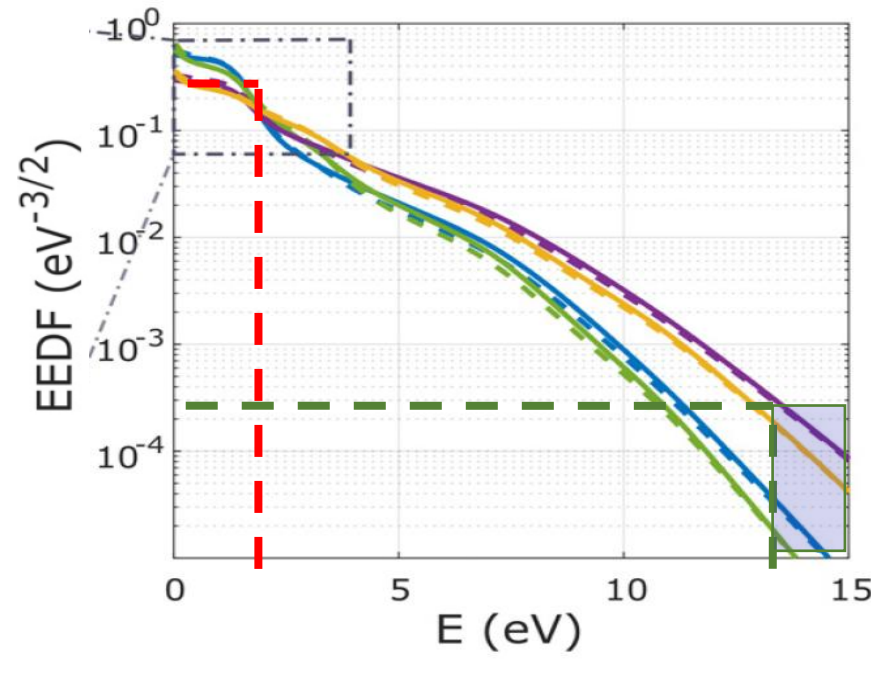
Exemple modèle cinétique MW plasma (CO₂ 1atm, 0.1 slm) :



Qu'est-ce qu'un plasma de CO₂ ?

Plasma froid (out of equilibrium)

- $n_e/n_g \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ → $10^{-3} \times n_e \rightarrow$ **ionisation**
- $T_e \gg T_{\text{gas}}$ → $10^{-1} \times n_e \rightarrow$ **vibrational excitation**
- $E_{\text{field}} \nearrow \langle I \rangle \searrow$ → $T_e \gg T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} \sim T_{\text{gas}}$



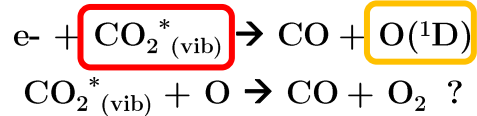
Qu'est-ce qu'un plasma de CO₂ ?

Plasma froid (out of equilibrium)

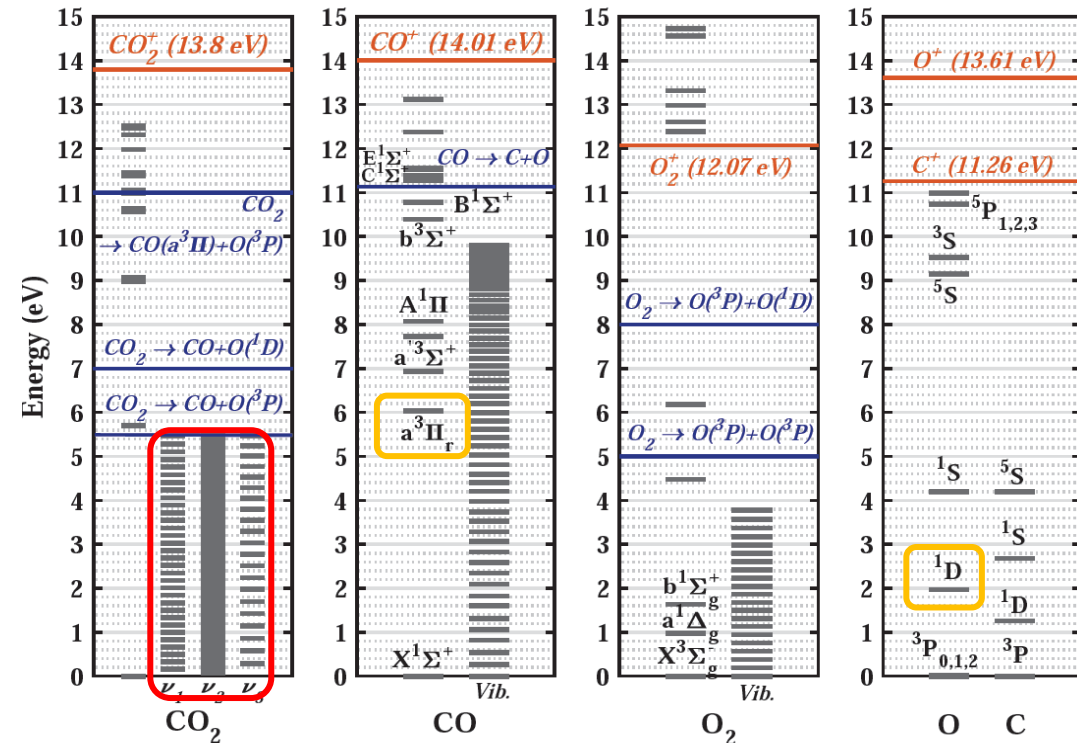
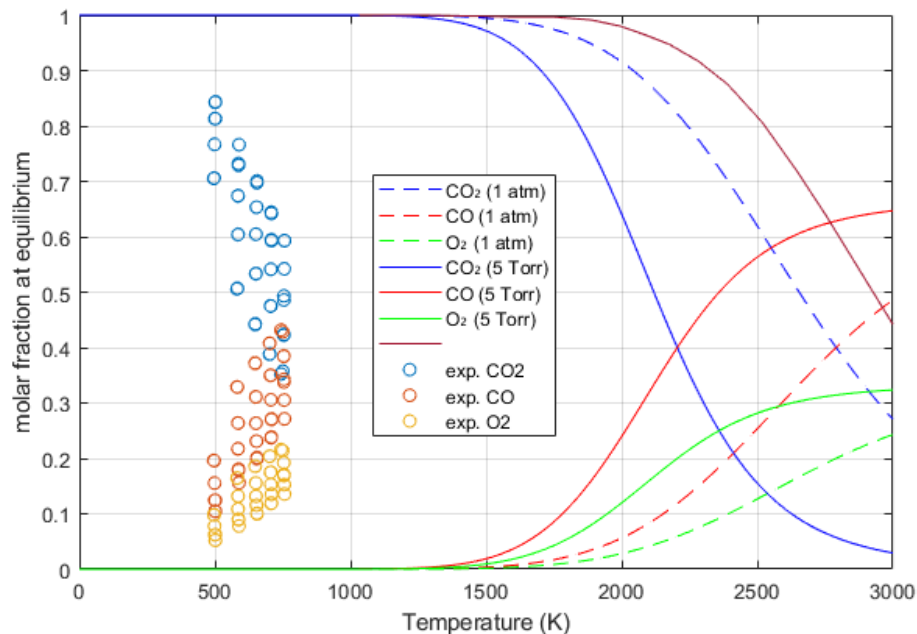
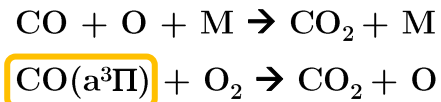
- $n_e/n_g \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ → $10^{-3} \times n_e \rightarrow$ **ionisation**
- $T_e \gg T_{\text{gas}}$ → $10^{-1} \times n_e \rightarrow$ **vibrational excitation**
→ $T_e \gg T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} \sim T_{\text{gas}}$
- $E_{\text{field}} \nearrow <I> \searrow$



✓ dissociation:



✓ « back reaction »:



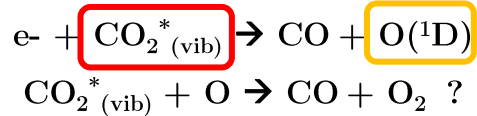
Exemples de réactivité des espèces excitées par un plasma

Plasma froid (out of equilibrium)

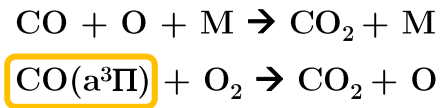
- $n_e/n_g \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ → $10^{-3} \times n_e \rightarrow$ ionisation
- $T_e \gg T_{\text{gas}}$ → $10^{-1} \times n_e \rightarrow$ vibrational excitation
- $E_{\text{field}} \nearrow \langle I \rangle \searrow$ → $T_e \gg T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} \sim T_{\text{gas}}$



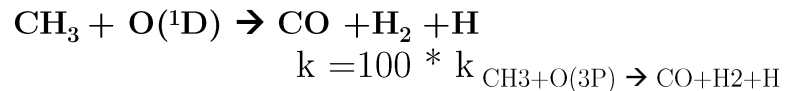
✓ dissociation:



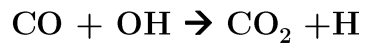
✓ « back reaction »:



✓ DRM, methanation:

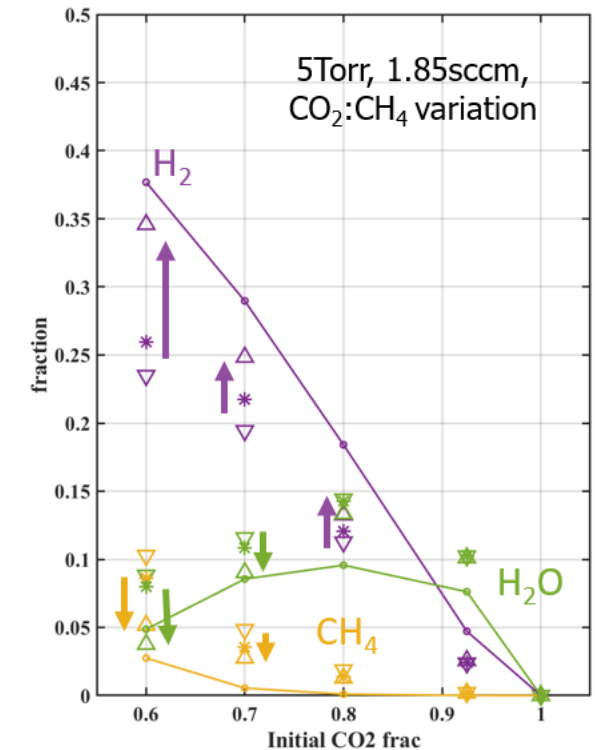
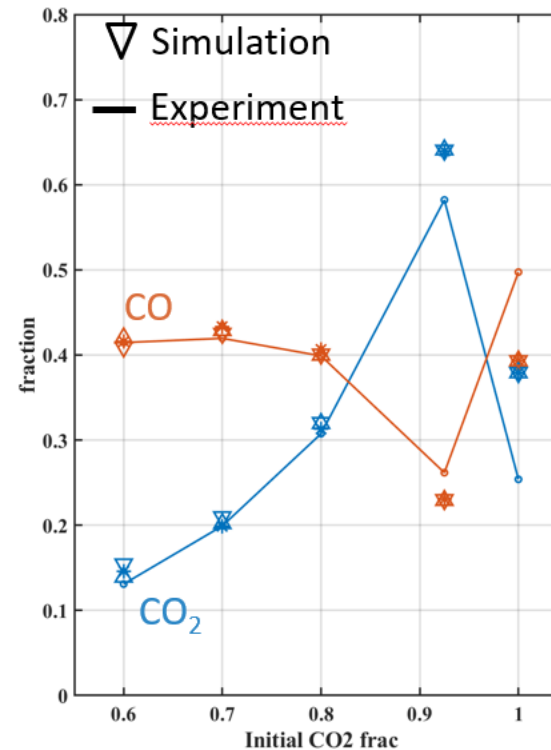


Autre « back reaction »:



Clé pour un méthanation efficace... ?

Rôle de H₂^{*}(vib)...?



→ Don des plasmas: }
→ Malédiction des plasmas: } Tout peut réagir!



Comment contrôler la sélectivité ?

Plasma-catalyse

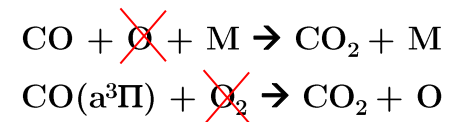
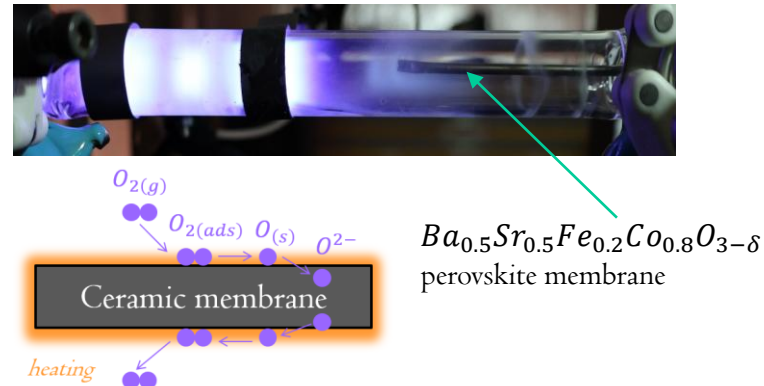
Promouvoir un produit unique



Méthanation, méthanolisation, DRM
(synthèse de C_2H_2 , NH_3 , NO_x , etc...)

Plasma-membrane

Eviter les réactions inverses



Plasma-liquide

Protéger les produits formés



Conversion directe de CO_2 avec H_2O ?

Performances de conversion du CO₂ par plasma

Plasma-catalyse

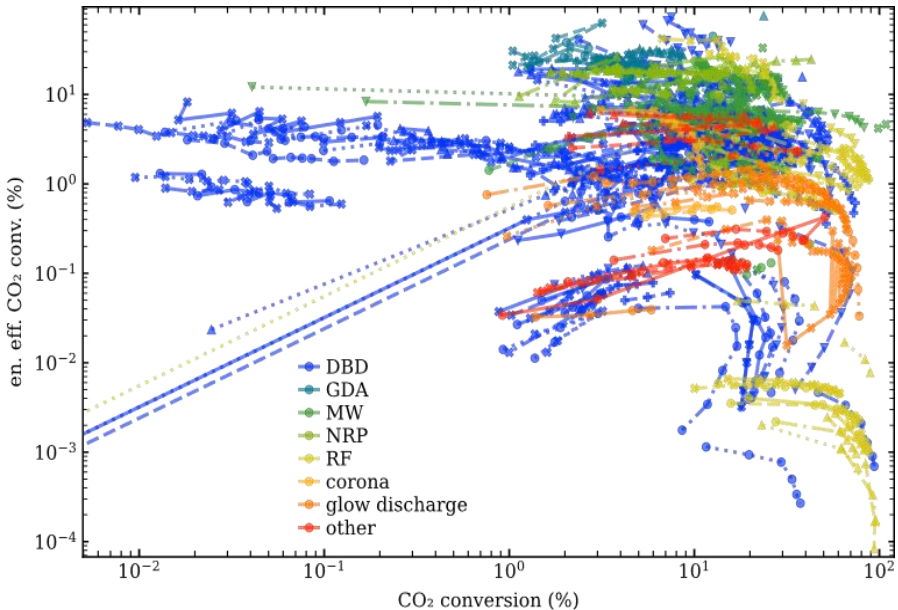
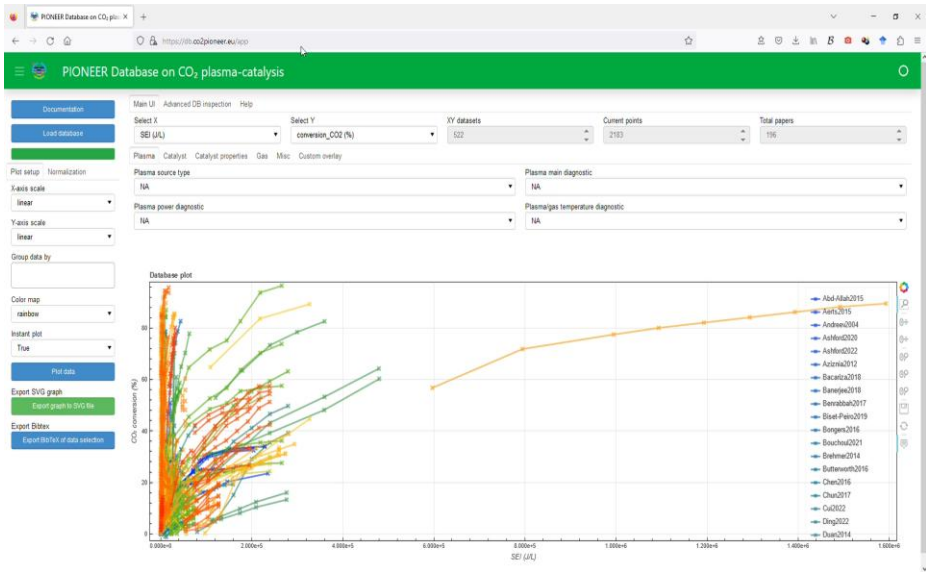
Promouvoir un produit unique



Méthanation, méthanolisation, DRM
(synthèse de C₂H₂, NH₃, NO_x, etc...)

Performances dans la littérature:
→ <https://db.co2pioneer.eu>

→ 90% des études faites avec des
Décharges à Barrière Diélectriques (DBD)



Correction: do nothing; axis: x; species: CO2; aggr: mean

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.07.022>

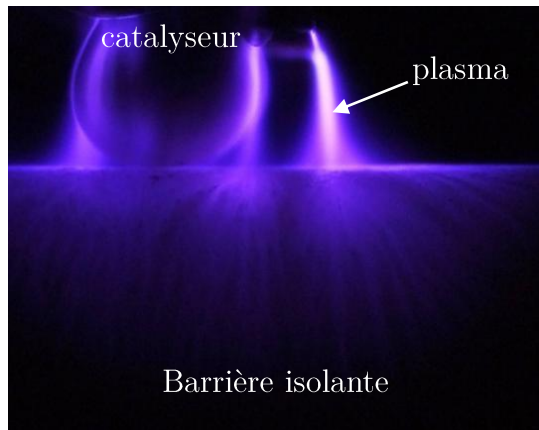
Best results:

- Méthanation
80% conversion à 70% eff. énergétique
- Catalyseur: Ni sur CeO₂ / ZrO₂

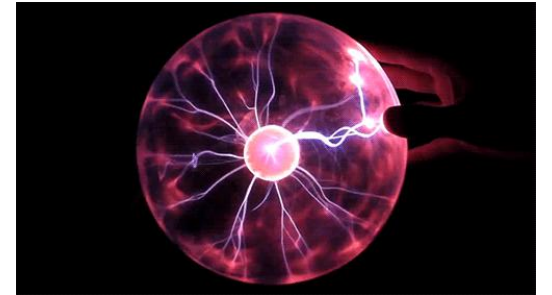
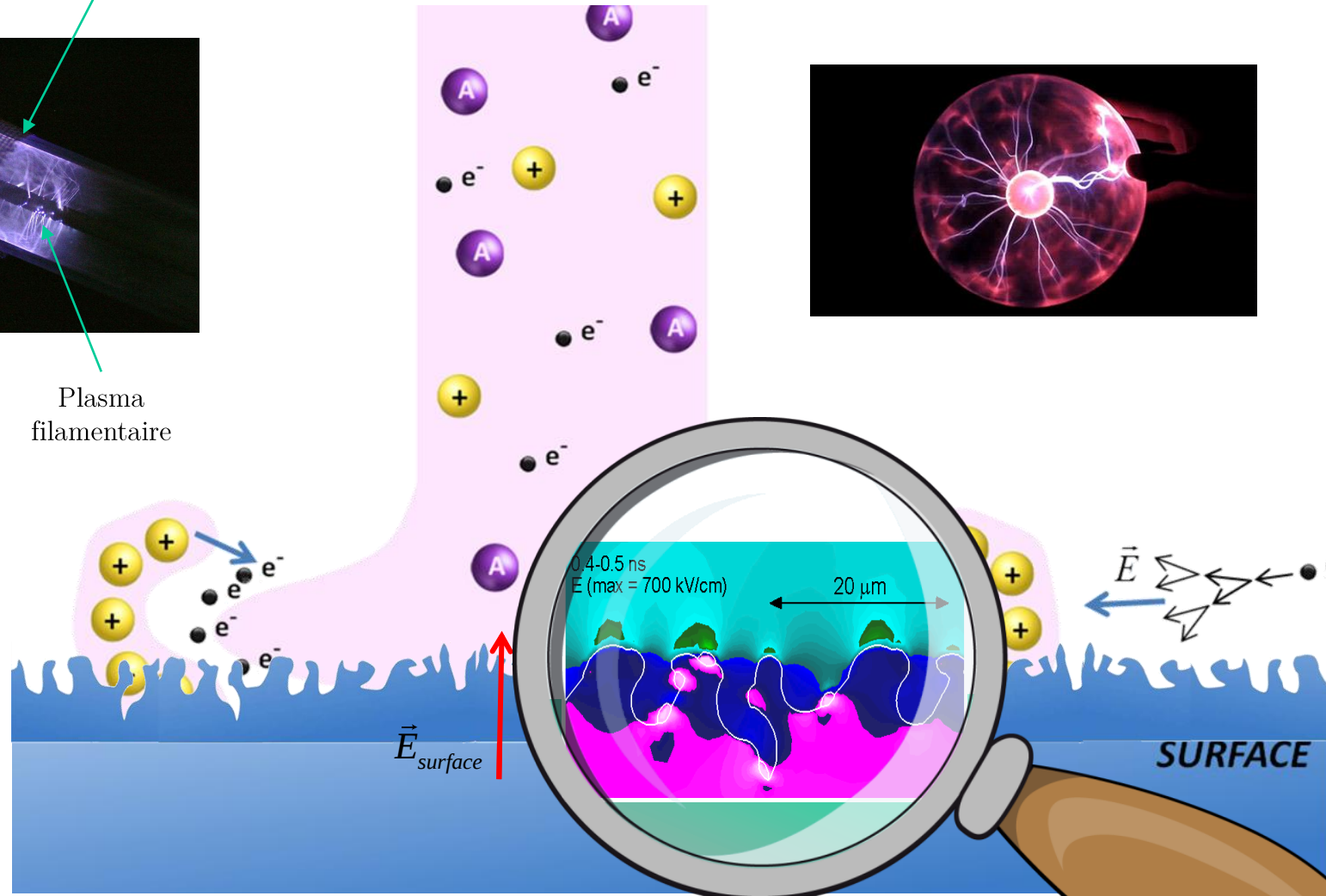
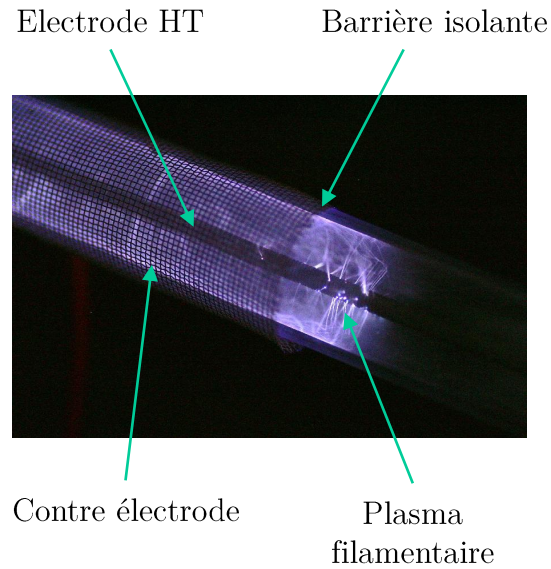
Complexité du couplage plasma-catalyseur

Plasma-catalyse

Promouvoir un produit unique



Décharge à Barrière Diélectrique (DBD)



Nécessité d'inventer une nouvelle catalyse activée par plasma

Plasma-catalyse

Promouvoir un produit unique



➤ Comment optimiser le couplage plasma-catalyseur?

➤ Comment minimiser le « bypass » du gaz ?



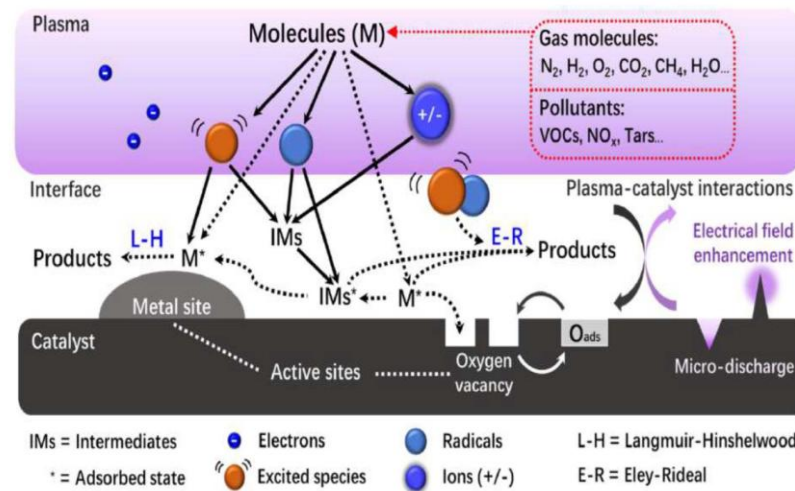
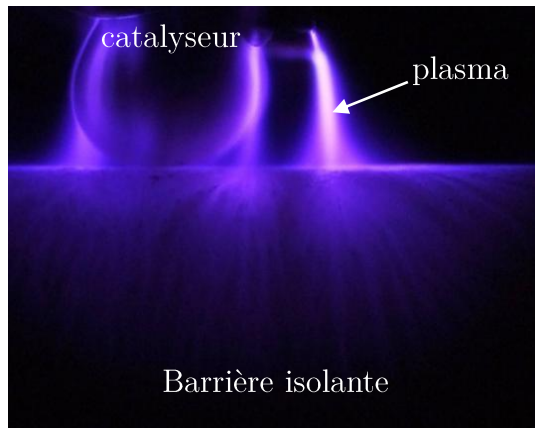
1 . Couplage plasma-catalyse avec d'autres plasmas que les DBDs

2 . Concevoir des supports de catalyseur macroscopique dédiés au plasma

→ Plasma RF, MW pulsés

→ Monolithes, mousse céramique ?

→ Aeromaterials, MOF ?



Nécessité d'inventer une nouvelle catalyse activée par plasma

Plasma-catalyse

Promouvoir un produit unique



➤ Comment optimiser le couplage plasma-catalyseur ?

➤ Comment minimiser le « bypass » du gaz ?

➤ Redéfinir un « catalyseur » sous exposition plasma !



1 . Couplage plasma-catalyse avec d'autres plasmas que les DBDs

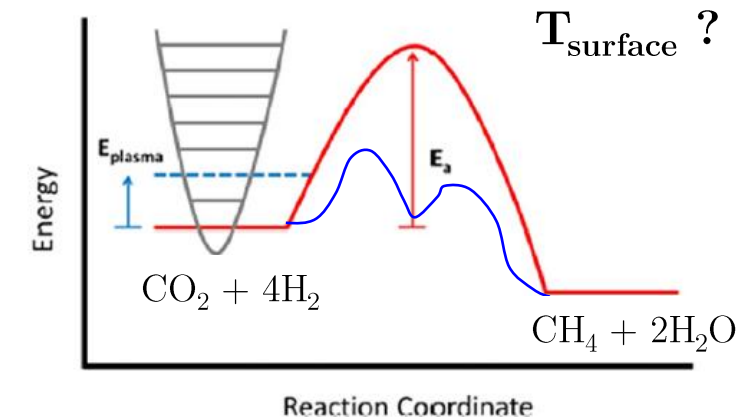
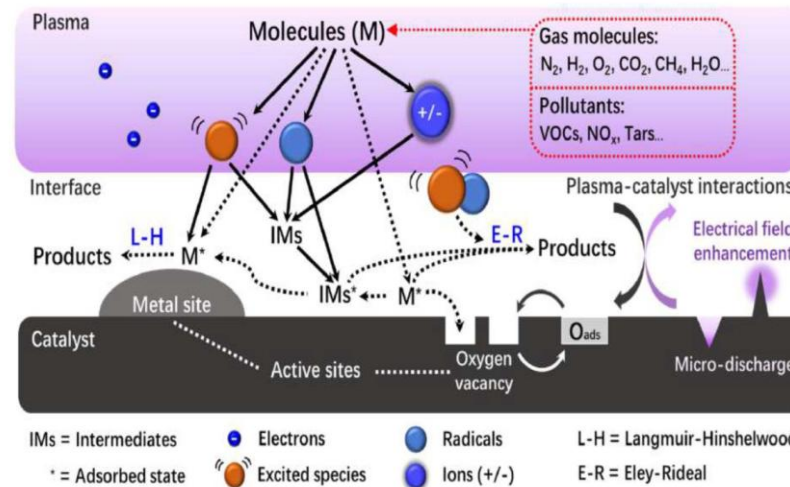
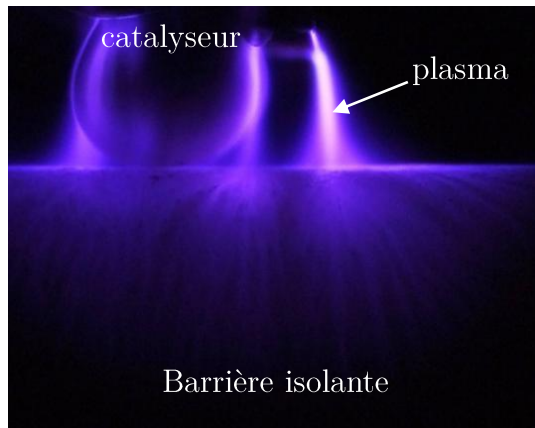
2 . Concevoir des supports de catalyseur macroscopique dédiés au plasma

3 . Matériaux catalytiques pour espèces excitées ($M^*(vib)$, radicaux, états électroniques...)

→ Plasma RF, MW pulsés

→ Monolithes, mousse céramique ?

→ Aeromaterials, MOF ?



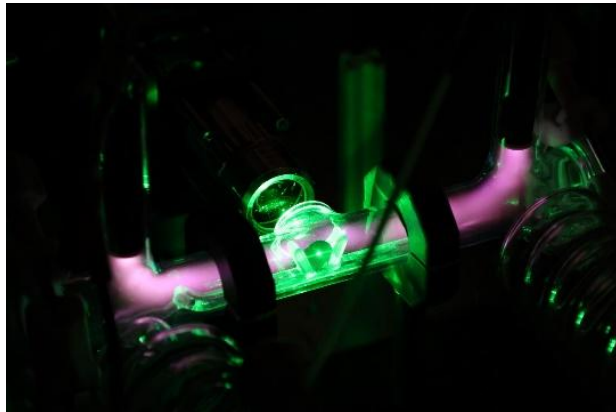
Plasma-catalyse



- Comment optimiser le couplage plasma-catalyseur ?
- Comment minimiser le « bypass » du gaz ?
- Redéfinir un « catalyseur » sous exposition plasma !

1. Recherche fondamentale sur
l'interaction plasma-surface

Diagnostics *in situ/in operando*



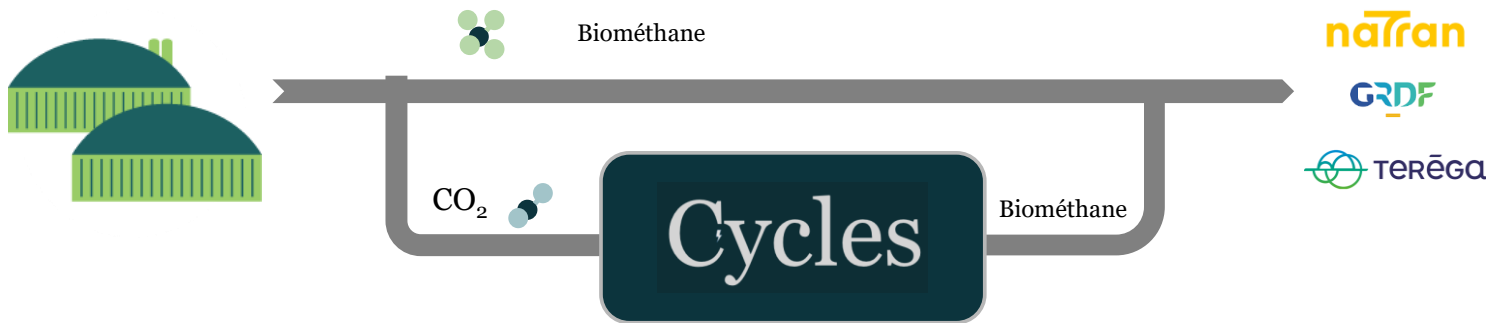
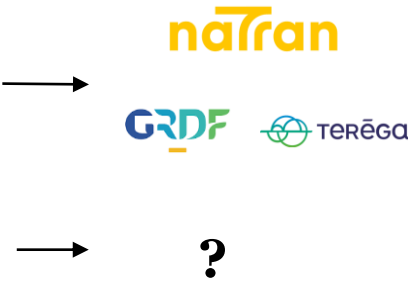
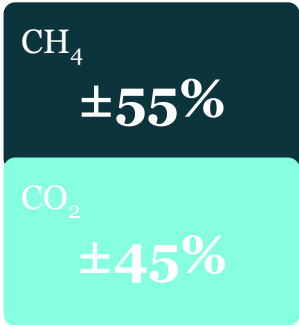
2. Développement de sources plasma-catalyse efficaces

Source RF pulsée - catalyseur



Edmond Baratte

Biogas plant exhaust =
55% **bioCH₄** (sold to the gas companies) + 45% **bioCO₂** (no carbon footprint)



Cycles valorizes the extra CO₂ to increase the productivity of the biogas plants
~3MT_{CO2}

Statut des technologies plasma de conversion de gaz:

- Dissociation CH_4 : industrialisation
- $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$
- $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ } Transfert techno.
- Methanolisation : recherche académique

Principaux axes de recherches

- Définir précisément le « cahier des charges » d'un catalyseur utile au plasma
→ Forme macro, mobilité oxygène, réactivité basse température
- Explorer les sources plasma au-delà de la simple DBD à pression atmosphérique
- Nouvelles stratégies de couplage plasma-catalyseur

Avantages:

- Electrification de l'économie
- ON/OFF immédiat
- Possibilité de déploiement local

Approches prometteuses:

- Plasma-membrane ionique (SOEC, MIEC)
- Plasma-liquide : source d'hydrogénation à bas coût
- Régénération d'adsorbant de CO_2 , (DAC ?)